# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9338

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号 庁内整理番号 LBL 8016-4 J

FΙ

技術表示箇所

C 0 8 L 9/06 # (C08L 9/06 57:02)

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-191306

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

(22)出願日 平成3年(1991)7月5日 東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 前田 周

東京都小平市小川東町3-5-9

(72)発明者 松尾 健司

東京都小平市小川東町3-5-5

(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外2名)

# (54)【発明の名称】 高グリップ性トレッドゴム組成物

# (57)【要約】

【構成】 スチレン成分含有量が25~60重量%のス チレン - ブタジエン共重合体ゴム100重量部に対し、 C。 芳香族系樹脂を主成分とする石油樹脂10~50重 量部を含有させてなる高グリップ性トレッドゴム組成 物。

【効果】 耐摩耗性を維持しながら、グリップ性能を向 上させる。

10

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン成分含有量が25~60重量% のスチレン - ブタジエン共重合体ゴム100重量部に対し、C9 芳香族系樹脂を主成分とする石油樹脂10~50重量部を含有してなる高グリップ性トレッドゴム組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は高グリップ性能のトレッドゴム組成物に関する。更に詳しくは耐摩耗性を落すことなく高グリップ性能を発揮するトレッドゴム組成物に関する。

# [0002]

【従来の技術】サーキット等舗装路面上で行なわれるレースに使用されるタイヤのトレッドには、高いグリップ性能が要求される。従来、この高グリップ性能を得るためには、ポリマーとして高スチレン成分含有率のスチレン・ブタジエン共重合体ゴムを使用する方法、軟化剤を高配合する方法、カーボンブラックを高充填した配合系とする方法、粒子径の小さなカーボンブラックを使用する方法があり、これらの方法の組み合わせにより高グリップ性能を有するトレッド用ゴム組成物を得てきた。

【0003】しかしながら、一般的に高スチレン成分含有率のスチレン - ブタジエン共重合体ゴムの使用により、耐摩耗性は低下し、また粒子径の小さなカーボンブラックの使用や、多量の軟化剤の使用は、カーボンブラックの分散に悪影響を及ぼし、耐摩耗性が更に低下するという問題があった。

# [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐摩 耗性を落さずに、高グリップ性能を得るトレッド用ゴム 組成物を提供することにある。

### [0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題 を解決するため、ゴムに配合する樹脂に着目して鋭意研 究を行った結果、本発明を完成した。すなわち本発明 は、スチレン成分含有量が25~60重量%のスチレン ブタジエン共重合体ゴム100重量部に対し、C。 芳 香族系樹脂を主成分とする石油樹脂10~50重量部を 含有してなる高グリップ性トレッドゴム組成物である。 【0006】以下、本発明を詳細に説明する。Cg 芳香 族系樹脂を主成分とする石油樹脂とは、ビニルトルエ ン、インデンを主要なモノマーとする炭素数9の芳香族 留分を重合した樹脂であり、商品名としては、三井石油 化学製ペトロジン、ミクニ化学製ペトライト、日本石油 化学製ネオポリマー、東洋曹達製ペトコール等がある。 【0007】C。芳香族系石油樹脂の軟化点は80~1 40℃程度のものが、グリップの上昇割合が大きく好ま しい。C。芳香族系石油樹脂の配合量としては、ゴム1 00重量部に対し、50重量部を超えて配合すると、耐 50 摩耗性が低下し、好ましくない。また10重量部未満の 配合では、グリップ性能向上の効果が得られない。C。

芳香族系石油樹脂は、高グリップ性能及び耐摩耗性を考慮すると、特にゴム100重量部に対し、20~40重量部の配合が好ましい。

【0008】ポリマーのスチレン - ブタジエン共重合体 ゴムのスチレン成分の含有量は、25~60重量%であるが、スチレン成分が増加すると耐摩耗性が低下することを考慮すると、45重量%以下が好ましい。

【0009】本発明は前記のように、C9 芳香族系石油 樹脂をスチレン - ブタジエン共重合体ゴムに配合するこ とを要旨とするものであるが、この樹脂を配合すること により、損失正接(tanδ)が大きくなり、ポリマー のスチレン成分含有量を減らしても、同等の高グリップ 性能が得られるため、高スチレン成分含有トレッドゴム の欠点である耐摩耗性低下の問題を解決できる利点がある。

【0010】また、この樹脂は加硫後の弾性率を下げる 効果もあるため軟化剤を減量することができ、粒子径の 20 小さいカーボンブラックの分散を良好にすることができ

### [0011]

【実施例】以下に本発明の実施例、比較例を掲げて、本 発明を更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例に よって何等限定されるものではない。

【0012】(実施例1~7)(比較例1~4)

 $C_9$  芳香族系石油樹脂として、三井石油化学製のペトロジンを用いスチレン - ブタジエン共重合体ゴム(SBR)のスチレン成分含有量が表1、表2に示した各重量%のものを使用して、表1、表2に示す配合割合の実施例 $1\sim7$ のトレッドゴムを作成し、評価を行った。

【0013】比較例として、従来の方法である軟化剤を 多量に使用した配合の比較例1~3と、本発明のC。 芳 香族系石油樹脂の配合量が10重量部に満たない5重量 部の比較例4を作成し、同様に評価を実施した。

【0014】評価は、1周4.4kmからなるサーキットで行なった。ここでグリップとは、10~20周目までの平均周回タイムをコントロールタイヤのタイムを100として指数表示したものである。100より大だとグリップが高いことを示し、100より小であるとグリップが劣ることを示す。

【0015】耐摩耗性は、タイヤ周囲の上3ケ所で、サーキットを20周走行後、測定して平均したものを、同様に測定したコントロールタイヤの摩耗を100として指数表示したものである。耐摩耗性も、100より大であると耐摩耗性が良好であることを示し、100より小であると劣ることを示す。配合及び評価結果を表1、表2に示す。

# [0016]

【表1】

3

3							
	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
SBR (スチレン	100	100	100	100	100	100	100
成分含有量35%)							
SBR (スチレン	,						
成分含有量40%)							
SBR (スチレン							
成分含有量45%)							
カーボンブラック	100	100	T09	100	100	100	T00
(SAF)							
軟化剤 (アロマテ	100	90	70	60	85	60	85
ィックオイル)							
Cg 芳香族系石油							20
樹脂(軟化点60℃)							
Cg 芳香族系石油					20	40	
樹脂(軟化点80℃)							
Cg 芳香族系石油	10	20	40	50			
樹脂(軟化点140 ℃)							
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剂(IPPD)*1	1	1	1	1	1	1	1
亜 鉛 華	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤 (DGM)*2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
" (DM) <b>*</b> 3	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
硫 黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
グリップ性	103	108	110	110	104	107	101
(指数表示)							
耐摩耗性	100	102	98	96	103	101	100
(指数表示)							

\*1 N - 7 = 2 + N' - 4 + 7 = 2 + 7 = 2 + 1 =

\*2 ジフェニルグアニジン

\*3 ジベンゾチアジルジスルフィド

【表2】

5				
	比較例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4
SBR (スチレン	100			100
成分含有量35%)				
SBR (スチレン		100		
成分含有量40%)				
SBR (スチレン		Ē	100	
成分含有量45%)				
カーボンブラック	100	100	100	100
(SAP)				
軟化剤(アロマテ	110	110	110	105
ィックオイル)				
Cg 芳香族系石油				
樹脂(軟化点60℃)				
Cg 芳香族系石油				
樹脂(軟化点80℃)				
Cg 芳香族系石油				
樹脂(軟化点140 ℃)				5
ステアリン酸	1	1	<u>!</u>	1
老化防止剂(IPPO)*1	1.	1	1	L
華 役 亜	3	3	3	8
加硫促進剂 (DGM)*2	0.3	0.3	0.3	0.3
" (DM) #8	0.7	0.7	0.7	0.7
碗 黄	1.5	1.5	1.5	1.5
グリップ性	100	103	108	100
(指数表示)	<u></u>			
耐摩耗性	100	98	97	100
(指数表示)				

\*! N・フェニル・N' - イソプロピル・P - フェニレンジアミン

\*2 ジフェニルグアニジン

\*8 ジベンゾチアジルジスルフィド

リップは向上する。また実施例1と比較例2、実施例2 と比較例3とをそれぞれ比較すると、実施例はスチレン 成分含有量が少ないにもかかわらず比較例と同等のグリ ップを維持したままで、C。 芳香族系石油樹脂の配合に より耐摩耗性が向上している。

【0018】実施例7に示すように軟化点60℃の樹脂 を用いたものはグリップ向上効果はあるが僅かであり、 軟化点は60℃より高いものが好ましい。また実施例 2,5,6と比較例1とをくらべると、グリップ性能と 耐摩耗性が向上していることが判る。

【0017】実施例 $1\sim7$ は、比較例1と対比して、グ40\*【0019】実施例4は、比較例とくらべ、グリップ性 能は非常に高いが、耐摩耗性は劣っている。従って、耐 摩耗性を犠牲にして、高グリップ性能を求める時はとも かく、樹脂の使用量は好ましくは10~40重量部であ

> 【0020】比較例4は、比較例1と同等の性能しか得 られていない。即ちC。芳香族系石油樹脂を配合して も、10重量部未満では効果は認められない。以上説明 してきたように、本発明のトレッド用ゴム組成物は表 1、表2から明らかなように、耐摩耗性を維持しなが \*50 ら、グリップ性能を向上するという効果が得られた。

6

7

[0021]

【発明の効果】スチレン - ブタジエン共重合体ゴム10 0重量部に対し、C₃ 芳香族系石油樹脂を10~50重\*

\*量部配合することによって、耐摩耗性を維持しながら、 グリップ性能を向上させたトレッド用ゴム組成物が得ら れた。

8

表1のつづき

	比較例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4
SBR (スチレン	100			100
成分含有量35%)				
SBR (スチレン		100		
成分含有量40%)				
SBR (スチレン			100	
成分含有量45%)				
カーボンブラック	100	100	100	100
(SAF)				
軟化剤(アロマテ	110	110	110	105
ィックオイル)				
Cg 芳香族系石油				
樹脂(軟化点60℃)				
Cg 芳香族系石油			:	
樹脂(軟化点80℃)				
Cg 芳香族系石油				
樹脂(軟化点140 ℃)				5
ステアリン酸	1	1	1	1
老化防止剤(IPPD)*1	1	1	1	1
更 鉛 華	3	3	3	3
加硫促進剤 (DGM)*2	0.3	0.3	0.3	0.3
// (DM) \$3	0.7	0.7	0.7	0.7
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
グリップ性	100	103	108	100
(指数表示)				
耐摩耗性	100	98	97	100
(指数表示)				

\*2 ジフェニルグアニジン

\*3 ジベンゾチアジルジスルフィド

**PAT-NO:** JP405009338A **DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 05009338 A

TITLE: TREAD RUBBER COMPOSITION HAVING HIGH

GRIP PERFORMANCE

PUBN-DATE: January 19, 1993

# INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

MAEDA, SHU
MATSUO, KENJI

#### ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

BRIDGESTONE CORP N/A

**APPL-NO:** JP03191306 **APPL-DATE:** July 5, 1991

**INT-CL (IPC):** C08L009/06

US-CL-CURRENT: 524/499

# ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition improved in grip performance while maintaining abrasion resistance by blending a specific styrene-butadiene copolymer rubber with a petroleum resin in a specific amount.

CONSTITUTION: The objective composition containing (A) 100 pts.wt. styrene- butadiene copolymer rubber having 25-60wt.% (preferably  $\leq$ 45%) styrene component content and (B) 10-50 pts. wt. (preferably 20-40 pts.wt.) petroleum resin, consisting essentially of 9C aromatic resin, preferably having 80-140°C softening point.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio

# \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

# **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Industrial Application] This invention relates to the tread rubber constituent of high grip performance. It is related with the tread rubber constituent which demonstrates high grip performance, without dropping abrasion resistance in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]High grip performance is required of the tread of the tire used for the race performed on pavement road surfaces, such as a circuit. How to use the styrene butadiene copolymer rubber of high styrene component content as polymer in order to obtain this high grip performance conventionally, There are the method of carrying out high formulation of the softener, a method of making it into the combination system high-filled up with carbon black, and the method of using carbon black with small particle diameter, and the rubber composition for treads which has high grip performance with the combination of these methods has been obtained.

[0003]However, generally by use of the styrene butadiene copolymer rubber of high styrene component content. Abrasion resistance fell, and use of carbon black with small particle diameter and use of a lot of softeners had the adverse effect on distribution of carbon black, and there was a problem that abrasion resistance fell further.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to provide the rubber composition for treads which obtains high grip performance, without dropping abrasion resistance.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention persons completed this invention, as a result of inquiring wholeheartedly paying attention to resin blended with rubber, in order to solve said technical problem. That is, this invention is a high grip nature tread rubber constituent in which styrene component content contains ten to petroleum resin 50 weight section which uses  $C_9$  aromatic system resin as the main ingredients to styrene butadiene copolymer rubber 100 weight section which is 25 to 60 % of the weight.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?atw\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipd... 6/6/2009

[0006]Hereafter, this invention is explained in detail. Petroleum resin which uses  $C_9$  aromatic system resin as the main ingredients, It is the resin which polymerized an aromatic fraction of the carbon number 9 which makes vinyltoluene and indene main monomers, and there are PETOKORU made from PETOROJIN made from the Mitsui petrochemistry, Petra Ito made from the MIKUNI chemicals, neo polymer made from the Nippon Oil chemicals, and Oriental soda, etc. as a trade name.

[0007]A rising ratio of a grip is large and softening temperature of C<sub>q</sub> aromatic system petroleum resin has an about 80-140 \*\* preferred thing. If it blends to rubber 100 weight section as loadings of  $C_9$  aromatic system petroleum resin exceeding 50 weight sections, abrasion resistance falls and it is not desirable. An effect of improvement in grip performance is not acquired in combination of less than ten weight sections.  $C_q$  aromatic system petroleum resin has preferred combination of 20 to 40 weight section to especially rubber 100 weight section, when high grip performance and abrasion resistance are taken into consideration. [0008]As for content of a styrene component of styrene butadiene copolymer rubber of polymer, although it is 25 to 60 % of the weight, when it takes into consideration that abrasion resistance will fall if a styrene component increases, 45 or less % of the weight is preferred. [0009]Although it makes for this invention to blend  $C_g$  aromatic system petroleum resin with styrene butadiene copolymer rubber as mentioned above into a gist, Since equivalent high grip performance is obtained even if a loss tangent (tandelta) becomes large and reduces styrene component content of polymer by blending this resin, there is an advantage which can solve a problem of a wear-resistant fall which is a fault of high styrene component content tread rubber.

[0010]For a certain reason, an effect of lowering an elastic modulus after vulcanization can also decrease the quantity of a softener, and this resin can make good distribution of carbon black with small particle diameter.

[0011]

[Example] Although the example of this invention and a comparative example are hung up over below and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited at all by this example.

[0012](Examples 1-7) (comparative examples 1-4)

The styrene component content of styrene butadiene copolymer rubber (SBR) uses the thing of each weight % shown in Table 1 and Table 2, using PETOROJIN made from the Mitsui petrochemistry as  $\rm C_9$  aromatic system petroleum resin, It evaluated by creating the tread rubber of Examples 1-7 of the blending ratio shown in Table 1 and Table 2. [0013]The comparative examples 1-3 of the combination which uses so much the softener which is the conventional method as a comparative example, and the comparative example 4 of five weight sections by which the loadings of  $\rm C_9$  aromatic system petroleum resin of this invention are less than ten weight sections were created, and it evaluated similarly. [0014]Evaluation was performed in the circuit which consists of 4.4 km 1 round. The average

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?atw\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipd... 6/6/2009

circumference time up to the 10 to 20th round is considered as a grip, the time of a control tire is set to 100 here, and it indicates by an index. It is shown that a grip is more expensive in case of size than 100, and it is shown that a grip is inferior to 100 in it being smallness. [0015]Abrasion resistance is the upper 3 place of the circumference of a tire, sets to 100 the control tire wear which measured similarly what measured the circuit after a 20-round run and averaged it, and indicates by an index. Abrasion resistance also shows that abrasion resistance is better in it being size than 100, and shows that it is inferior to 100 in it being smallness. Combination and an evaluation result are shown in Table 1 and Table 2. [0016]

[Table 1]

[Table 1]	実施例						
				1			
	1	2	3	4	5	6	7
SBR (スチレン	100	100	100	001	100	100	100
成分含有量35%)							<del></del>
SBR (スチレン							
成分含有量40%)			,				
SBR (スチレン							
成分含有量45%)							
カーボンブラック	100	100	100	100	100	100	100
(SAF)							
軟化剤(アロマテ	100	90	70	60	85	60	85
ィックオイル)							
Cg 芳香族系石油							20
樹脂 (軟化点60℃)							
C <sub>q</sub> 芳香族系石油					20	40	
樹脂(軟化点80℃)						,	
C <sub>q</sub> 芳香族系石油	10	20	40	50			
樹脂 (軟化点140 ℃)							
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤(IPPD)*1	1	1	1	1	1	1	1
亜 鉛 華	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤 (DCM)*2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
" (DM) *3	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
硫 黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
グリップ性	103	108	110	110	104	107	101
(指数表示)							
耐摩耗性	100	102	98	96	103	101	100
(指数表示)							

<sup>\*1</sup> N-フェニル・N'-イソプロピル・P-フェニレンジアミン

<sup>\*2</sup> ジフェニルグアニジン

<sup>\*3</sup> ジベンゾチアジルジスルフィド

[Table 2]

	比較例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4
SBR (スチレン	100			100
成分含有量35%)				
SBR (スチレン		100		
成分含有量40%)				
SBR (スチレン			100	
成分含有量45%)				
カーボンブラック	100	100	100	100
(SAF)				
軟化剤(アロマテ	110	110	110	105
ィックオイル)				vormanatair v chr
Cg 芳香族系石油				
樹脂(軟化点60℃)				
Cg 芳香族系石油				
樹脂(軟化点80℃)				
Cg 芳香族系石油				
樹脂(軟化点140 ℃)		······································	h	5
ステアリン酸	1	11	11	1
老化防止剂(TPPD)*1	1	1	11	<u> </u>
華 役 亜	3	3	3	3
加硫促進剂 (DGM)*2	0.8	0.3	0.3	0.3
" (DM) #8	0.7	0.7	0.7	0.7
硫 黄	1.5	1.5	1.5	1.5
グリップ性	100	103	108	100
(指数表示)				
耐摩耗性	100	98	97	100
(指数表示)	<u> </u>			

\* $\mathbf{I}$  N・フェニル・N' - イソプロピル・P・フェニレンジアミン

[0017]Examples 1-7 of a grip improve as contrasted with the comparative example 1. If Example 1, and the comparative example 2 and Example 2 are compared with the comparative example 3, respectively, abrasion resistance of an example will improve by combination of  $C_9$  aromatic system petroleum resin, maintaining a grip equivalent to a comparative example, although there was little styrene component content. [0018]As shown in Example 7, the things using resin of 60 \*\* of softening temperatures are few although there is a grip improved effect, and softening temperature's thing higher than 60 \*\* is

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?atw\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipd... 6/6/2009

**<sup>\*2</sup>** ジフェニルグアニジン

**<sup>\*8</sup>** ジベンゾチアジルジスルフィド

preferred. When Examples 2, 5, and 6 are compared with the comparative example 1, it turns out that grip performance and abrasion resistance are improving.

[0019]Example 4 is inferior in abrasion resistance, although grip performance is dramatically high compared with a comparative example. Therefore, when asking for high grip performance at the sacrifice of abrasion resistance, the amount of the resin used is ten to 40 weight section preferably at any rate.

[0020]Only the performance in which the comparative example 4 is equivalent to the comparative example 1 is obtained. That is, even if it blends  $C_9$  aromatic system petroleum resin, an effect is not accepted in less than ten weight sections. As explained above, the effect of improving grip performance was acquired the rubber composition for treads of this invention maintaining abrasion resistance so that clearly from Table 1 and Table 2. [0021]

[Effect of the Invention] The rubber composition for treads which raised grip performance was obtained maintaining abrasion resistance to styrene butadiene copolymer rubber 100 weight section by carrying out 10-50 weight-section combination of the  $\rm C_9$  aromatic system petroleum resin.

表1のつづき

<b>数1</b> のフラ				
	比較例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4
SBR (スチレン	100			100
成分含有量35%)				
SBR (スチレン		100		
成分含有量40%)				
SBR (スチレン			100	
成分含有量45%)				
カーボンプラック	100	100	100	100
(SAF)				
軟化剤(アロマテ	110	110	110	105
ィックオイル)				
Cg 芳香族系石油				·
樹脂(軟化点60℃)				
C <sub>9</sub> 芳香族系石油				
樹脂(軟化点80℃)				
Cg 芳香族系石油				
樹脂(軟化点140 ℃)				5
ステアリン酸	1	1	1	1
老化防止剤(IPPD)*1	1	1	1	ı
華隆運	3	3	3	3
加硫促進剤 (DGM)*2	0.3	0.3	0.3	0.3
" (DM) <b>*</b> 3	0.7	0.7	0.7	0.7
疏 黄	1.5	1.5	1.5	1.5
グリップ性	100	103	108	100
(指数表示)			: :	
耐摩耗性	100	98	97	100
(指数表示)				

\*1 N - フェニル - N' - イソプロピル - P - フェニレンジアミン

\*2 ジフェニルグアニジン

\*3 ジベンゾチアジルジスルフィド

[Translation done.]